

128050

无机物普通化学工艺学

下 册

А. П. 耶果洛夫 И. В. 什瑪宁柯夫

А. И. 謝列謝夫斯基 著



教师参考室

63.3

化学工业出版社

528

5/1763.3

128050

T2K5

中等專業學校教學用書

無機物普通化学工艺学

下 册

А. П. 耶 果 洛 夫

А. И. 謝列謝夫斯基 著

И. В. 什瑪宁柯夫

徐 忠 本 譯

化学工業出版社

本書系根据苏联化学出版社出版的 А. П. 耶果洛夫、
А. И. 謝列謝夫斯基、И. В. 什瑪宁柯夫合著的「無機物普通
化学工艺学」(Общая химическая технология неорганических веществ) 1955 年第三版(修訂本)譯出。

原書的第二版名为「無機物工艺学教程」(Курс технологии минеральных веществ)，其上半部我社已有譯本出版。

原書經苏联化学工業部教育司审定为中等化工技术学校的教学参考書。本書对欲获得有关最重要的無機物工艺方面簡略知識的化学工作者和工程技术人員亦很有裨益。

本書分上下兩册出版。上册包括：無机原料；水；硫酸和硫；氮、鹽酸与氮的含氧化合物；氢、氮和氧的生产；氮的合成；硝酸等部分。下册包括：碳；磷和磷酸；無机肥料；碳化鈣和氰氨基鈣；無机鹽类；金屬；硅酸鹽类。

下册由徐忠本同志翻譯。

А. П. Егоров А. И. Шерошневский

И. В. Шманюков

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ

Веществ (госхимиздат москва 1955)

無機物普通化学工艺学(下册)

徐 忠 本 譯

化学工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

北京市印刷一厂印刷 新华書店發行

开本：850×1168 $\frac{1}{2}$

1957年9月第一版

印張：8 $\frac{1}{2}$

1957年9月第一次印刷

字数：221 千字

印数：2034

定价：(10) 1.50 元

书号：15063·0112

下 册 目 录

第八章 碱	8
1. 碱。概述	8
2. 氨碱法	12
制碱的示意流程	13
3. 最重要的制碱作业与设备	16
石灰与二氧化碳的制取	16
消化石灰以制取石灰乳	23
盐液的制备与淨化	24
吸收	25
碳酸化	33
过滤	38
焙烧	41
氨的再生(蒸馏)	43
消耗系数	47
4. 碳酸氢钠(酸式碳酸钠)	48
氨碱法合理化发展的途径	49
5. 苛性钠	50
制苛性钠的石灰法	51
铁酸钠法制苛性钠	57
6. 苛性钠溶液的浓缩	58
碱液强制循环的蒸发装置	58
7. 苛性钠的熔熬	65
用敞口锅熔熬	65
真空熔熬	67
熔融苛性钠的包装	69
消耗系数	69
参考文献	69
第九章 磷与磷酸	70
1. 磷。概述	70
2. 黄磷	70

电热法略述	71
电爐	72
电爐中磷的昇华	76
3. 赤磷	80
制造黃磷赤磷时的安全技术	81
4. 磷酸	82
萃取磷酸	82
磷酸的濃縮	86
磷石膏的利用	87
热法磷酸	88
参考文献	91
第十章 無机肥料	92
1. 概述	92
2. 磷肥	97
制造磷肥的原料	97
磷塊岩粉	98
过磷酸鈣	99
对过磷酸鈣的要求	108
粒狀过磷酸鈣	109
氨化过磷酸鈣	110
磷酸鈣生产中氟的利用	111
重过磷酸鈣	112
沉淀磷酸鈣肥料	112
热制磷肥	114
3. 氮肥	116
硝酸銨	116
硝酸鈉	120
硝酸鈣	120
硫酸銨	121
尿素	123
4. 鉀肥	124
氯化鉀	125

5. 多效肥料	129
复合肥料	129
混合肥料	133
参考文献	134
第十一章 碳化鈣和氰氨基鈣	135
1. 碳化鈣	135
制造流程	136
碳化鈣爐	137
安全技术	138
压型碳化鈣	139
2. 氰氨基鈣	139
氰氨基鈣爐	141
安全技术	142
对氰氨基鈣的要求	143
参考文献	143
第十二章 無机鹽	144
1. 綠矾	144
利用浸洗(酸洗)廢液制綠矾	144
2. 胆矾(硫酸銅)	146
用廢銅制胆矾	147
用白水銅制胆矾	149
3. 硫化鈉	150
4. 氯化鋇	155
用鹽酸法制取氯化鋇	156
用氯化鈣法制取氯化鋇	158
5. 氫氟酸及其鹽类	160
氫氟酸	160
氟化鈉	162
冰晶石	163
6. 砷及其鹽类	164
砒霜	165
亞砷酸鹽	167
砷酸鹽(砷酸鈣)	170

制造砷化物的安全技术与劳动保护	172
7. 磷酸鹽 (工業用磷酸鹽)	173
鈉的磷酸鹽	173
錳的磷酸鹽	175
8. 鉻鹽	175
重鉻酸鈉	176
重鉻酸鉀	182
制造鉻鹽的安全技术与劳动保护	182
9. 硼酸和硼砂	183
硼酸	183
硼砂	185
10. 溴化物和碘化物	186
溴和溴化物	186
碘和碘化物	188
参考文献	188
第十三章 金屬	189
1. 概述	189
2. 生鉄和鋼	194
生鉄的制造	194
鋼的制造	201
鋼的品種	208
鉄合金	211
3. 有色金屬	211
銅	211
鉛	216
鋁	218
有色金屬合金	222
4. 稀有金屬	224
5. 粉末冶金	226
6. 碱金屬与碱土金屬	226
熔融物电化学要述	226
金屬鈉	228
金屬鎂	231

参考文献	235
第十四章 硅酸鹽	236
1. 陶瓷	236
陶瓷制品的原料	237
陶瓷制品的制造	239
瓷器与精陶器	244
耐酸制品	245
陶瓷建筑材料	246
耐火材料	247
2. 無机膠凝材料	252
气硬膠凝材料	253
水硬膠凝材料	256
耐酸水泥	262
用膠凝材料制成的制品	263
3. 玻璃	264
制造玻璃的原料	265
玻璃液的制造	267
玻璃熔窑	268
玻璃制品的制造	272
4. 水玻璃与硅冻	279
水玻璃	279
硅冻	280
5. 熔融岩石与天然耐酸材料	281
参考文献	283

第八章 碱

1. 碱。概述

碱的用途 总称为“碱”的工业所制造的产品有好几种：如纯碱（碳酸钠） Na_2CO_3 、酸式碳酸钠（碳酸氢钠） NaHCO_3 ——所谓的“食用苏打”、结晶碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、苛性钠（烧碱） NaOH 。

在碱类中最重要的是纯碱，它是制取其他碱类产品（苛性钠、酸式碳酸钠、结晶碱）的原料。极大量的纯碱用于制皂业、玻璃制造业、石油工业、纺织工业、纤维素工业、食品工业、造纸工业、油漆工业、有色与黑色冶金业、皮革生产等。

碳酸氢钠（酸式碳酸钠）用于食品工业、糖菓工业、制药化学工业、人造矿泉水生产，此外还用于医学上及用作灭火器的填充料等。

十水的和一水的结晶碱大多用于日常生活中。

纯碱的生产不断地扩大着，这就说明国民经济许多部门对它的需求是多方面的，是日益增长的。烧碱的生产也在不断增大。

就纯碱来说，碱厂的世界生产量（不包括苏联）在1947年是一千二百万吨以上。苏联第五个五年计划（1951~1955年）规定，纯碱的生产要比1950年增长84%，烧碱要增长79%。

纯碱的性质 纯碳酸钠是白色的结晶粉末，比重2.53克/厘米³，在851°时熔融。碳酸钠跟水能生成好几种水合物，例如： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。纯碱的水溶液具有强碱性。

苏联出产的纯碱有三种标号：工业用纯碱、照相用纯碱与光学用纯碱（见表12）。

对于不同工业部门的工业用纯碱，还额外有一些要求。例如，用于炼镍的纯碱不得含有0.05%以上的碳酸镁；用于炼铝

对純碱的要求
(ГОСТ 5100-49)

表 12

指 标	工 業 用	照 相 用	光 学 用
总碱度(换算成 Na_2CO_3), %, 不低于	95	95	96
燒失量, %(重), 不高于	3.5	3.5	2.5
不溶于水物質, %, 不高于	溶解后允許 有少許殘渣	0.1	0.3
雜質含量, %, 不高于			
NaCl	1	1	0.5
Na_2SO_4	沒有規定	0.1	0.05
鐵	沒有規定	0.01	0.005

的純碱中, 硫酸鈉的含量不得超过 0.1%; 用于玻璃工業及用于搪瓷業的純碱中, 鉄的含量不得超过 0.02%。

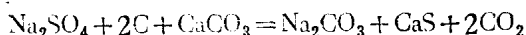
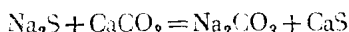
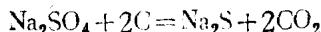
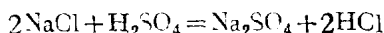
天然碱 紀元前数千年, 人們就已經知道使用碱了。那时人們或从天然矿产地采取碱, 或是燃燒某些海藻从其灰燼中來取碱。碱在自然界中, 有的是天然碱(трона) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 有的是泡碱(натрон) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 有的是水碱(термонатрит) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此外在各种碱性矿物水中都含有溶解状态的碱。極大量的天然碱含在一些碱湖的天然鹽水中。在苏联、美国、埃及及其他国家中都有这种碱湖; 在苏联的西西伯利亞和庫隆达草原都有具有工業价值的碱湖。

十九世紀初, 由于碱的价格昂贵, 以及由自然富源中开采碱的規模狹小, 因而阻碍了玻璃制造業、制皂業、制革業等等重要工業部門的發展。因此产生了用合成法制碱的必要。

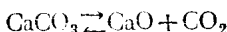
制造純碱的合成法 路布蘭法 1791年, 路布蘭成功地采用合成法, 由自然界中分布極广的矿物原料来制碱; 这类矿物原料就是食鹽、石灰石和煤。这种方法就是用迴轉窑在 $950 \sim 1000^\circ$ 下来熔化硫酸鈉(用硫酸处理食鹽所得的产物)、石灰石和煤的混合物。把窑中生成的碱熔合物(粗碱)加以粉碎, 并用水浸取。

这时碱就溶解于水生成溶液，而硫化钙、未发生反应的碳酸钙及其他机械杂质都成固态残渣。再用二氧化碳来处理制得的碱溶液，以使生成的部分苛性钠变成纯碱，并使溶液中所含的硫酸钠杂质分解。沉淀后，蒸发碱液。最后煅烧并粉碎制得的产物。

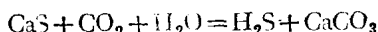
用路布蘭法制碱时所发生的反应，可用下列方程式来表示：



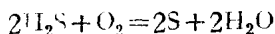
除这些反应外，在约 1000° 的温度下碳酸钙分解：



用二氧化碳处理浸取碱熔合物后生成的固态残渣时，就析出硫化氢：



有白热的氧化铁或铁矾土存在时，在过剩的空气中硫化氢就氧化生成元素硫：



将生成的硫进而加工，可制成硫酸。

由此可见，路布蘭法制碱的过程可以看作是循环过程，其中所用的原料是氯化钠（食盐）、石灰石和水，而最后得到的产品是纯碱和氯化氢。

在当时实现这一过程的困难之一，就是不可能大量利用氯化氢，且就卫生观点而言，是决不当把氯化氢排至大气中的。只是在创拟了用氯化氢制氯的工业方法之后，路布蘭法的赢利才有所提高。但是不久以后出现的电解氯化钠水溶液直接制氯的方法，大大缩减了路布蘭法制碱的生产。

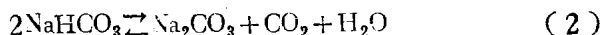
上述方法的另一些严重缺点乃是燃料消耗量大，设备笨重，过程繁重等等；其所以燃料消耗量大，因为主要过程（烧结）必须在高温下进行。

所有这些原因，使得索尔伟在十九世纪六十年代提出的制纯

碱的氨碱法早在上世紀末就把路布蘭法从实际上排挤掉了，因为索尔偉的氨碱法是更完善的也更經濟的方法。

苏联創拟的方法是用天然硫酸鈉来制碱；这一方法就反应特点来看，它与路布蘭法相近，但不同者在于采用的流程和設備構造。

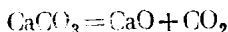
氨碱法 氨碱法制碱时發生的化学反应可用下列总方程式来表示：



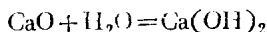
可逆反应 (1) 在低温下 (30° 左右) 按我們所要求的方向进行，即从左向右；在約 70° 或 70° 以上的温度下，該反应就按逆向进行。反应 (2) 也是可逆的，在高温下反应从左向右，但在低温下就可能因为純碱吸收二氧化碳和水而生成碳酸氫鈉。

过程所需的二氧化碳，由焙燒石灰石或白堊而制得；此外，在过程中亦可以利用煅燒 NaHCO_3 时生成的二氧化碳 [見方程式 (2)]。

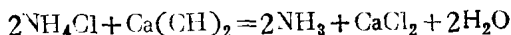
焙燒石灰石或白堊，使用連續式石灰窑，焙燒时的反应如下：



焙燒时除二氧化碳外还得到石灰，石灰与过剩水分作用就变成石灰乳：



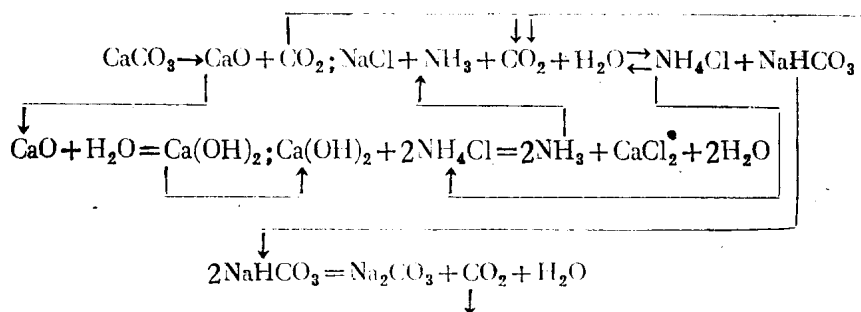
石灰乳可用来从氯化銨溶液中再生氨：



再生氨可送回过程中使用。

由此可見，氨碱法制碱的原料是食鹽的天产濃溶液或人造濃溶液和石灰石（或白堊）。就理論上言，处于循环中的氨是不会損耗的，然而实际上却要在过程中加入适量 (18~20%) 氨水以补偿不可避免的氨的少量損耗。

氨碱法中各个阶段的相互联系可由下列簡圖来表示：



2. 氨碱法

氨碱法在很長的時間內都只是憑經驗而發展的。仅仅在最近数十年內才用物理化学的方法对生产过程作了研究，以求得强化过程和提高原料的利用率。

研究氨碱法时存在的主要問題之一，就是如何在用二氧化碳饱和和氨鹽液时得到最大产量的酸式碳酸鈉，以及如何确定这最大产量与食鹽的濃度和温度、二氧化碳饱和和氨鹽液的饱和度等各种可变条件的关系。

为二氧化碳所饱和的氨鹽液是一复杂的兩相体系，液相是 NaCl 、 NH_4Cl 、 NH_4HCO_3 、 NaHCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等鹽溶液；固相（沉淀）是 NaHCO_3 （沉淀和溶液中酸式碳酸鈉的量相当于溶液中 NH_4Cl 的量）。溶液自二氧化碳饱和和器中排出以后，这一体系就趋于平衡状态。

碳酸氫鈉的沉淀率主要决定純碱的产量，而碳酸氫鈉的沉淀率在一定的温度下则取决于下列条件：

- (1) 在原溶液中 NaCl 与 NH_3 的数量比；
- (2) 原溶液中的水量；
- (3) 溶液的二氧化碳饱和度。

按質量作用定律，氯化鈉与氨的数量比率若减小，則酸式碳酸鈉的沉淀率就增大。原液体中水的数量增多，碳酸氫鈉的溶解度就增大，于是碳酸氫鈉的产量就减少。

溶液的二氧化碳飽和度必須盡量與碳酸氫鈉分子組成中 CO_2 與 NH_3 的比率相近。飽和度與這一化學計算比率越相近，從溶液中沉淀出來的 NaHCO_3 就越多。為了正確選擇各原料組份 (NaCl 、 NH_3 和 H_2O) 的比，使得在這種比例下能得到 NaHCO_3 的最大產量，即有最大量的酸式碳酸鈉沉淀出來，就必須知道在 $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 這一多組份複雜體系中各種鹽的溶解度。許多學者 (П.П. 費道切夫、Е.И. 奧爾洛夫、А.П. 別洛波爾斯基等) 對這一體系作了研究。

根據費道切夫的資料， 15° 時可達到的 NaHCO_3 的最大產量不超過 78.8%；這時 NaCl 的利用率是 78.8%，氨的利用率是 85.1%。

費道切夫說，在 $30\sim 32^\circ$ 時可以得到的 NaHCO_3 產量較高，但不超過 84%。對於氨鹼法制鹼來說， NaHCO_3 的這一產量是理論上的可能極限，在實際上必須努力才能達到這一產量。

氨鹼法的發明者，在很長時期內都相信用各種改進的方法可以使食鹽幾乎完全變成碳酸氫鈉。但是，費道切夫對上述鹽的體系所作的平衡研究表明，如果仍然不改變這種方法本身，則上述企圖是不會成功的。

制鹼的示意流程

氨鹼法制鹼工藝過程的示意流程如圖 113 所示。食鹽的水溶液 ($307\sim 310$ 克/升)，在預先除去鈣和鎂鹽後，自動由高位槽流入吸收器 1 中，同時由蒸餾塔 5 把含有氨和二氧化碳的氣體送入吸收器 1 中，亦把從真空過濾器 4 和碳酸化塔 2 中排出的含有氨和二氧化碳的氣體送入吸收器 1 中，於是食鹽的水溶液就吸收氨和二氧化碳。

廢氣主要由氮組成，被排入大氣中。

氨鹽液預先在冷卻器 11 中冷卻，然後不斷流入碳酸化塔 2 的上部（碳酸化塔中液體幾乎滿裝到頂部），在其中與來自石灰窯 10 和鹼焙燒爐 6 的已冷卻和淨化的氣體相遇（在石灰窯的氣體中

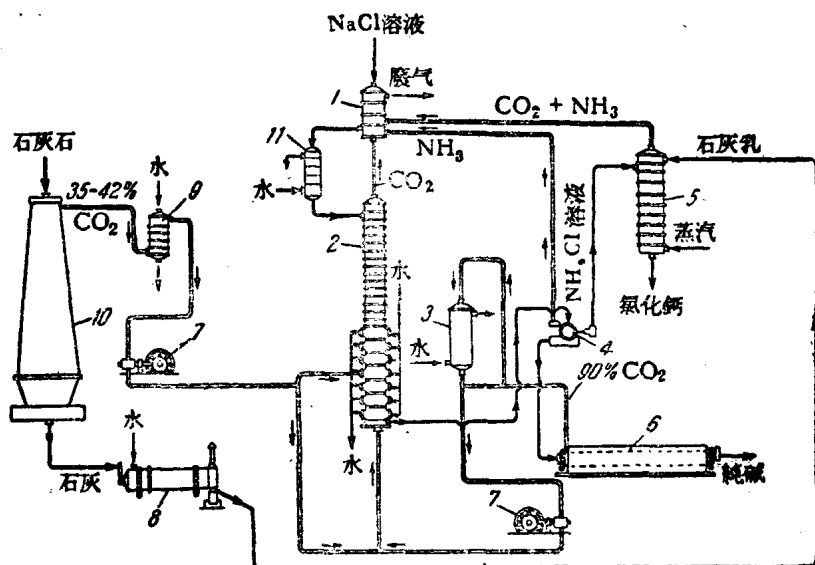


圖 113 氨碱法制純碱的示意流程圖

1—吸收器；2—碳酸化（沉淀）塔；3, 11—冷却器；4—真空过滤器；5—蒸馏塔；6—碱焙烧爐；7—压缩机；8—石灰消化器；9—客气洗涤器；10—石灰窑。

CO_2 佔 35~42%，在碱焙燒爐的气体中 CO_2 佔 90%）。

压缩机 7 把气体压入碳酸化塔 2 的下部。

碳酸化塔中的主要反应是原料——氯化鈉和二氧化碳——变成碳酸氫鈉。其中含有未被吸收的二氧化碳和氨（帶出的）的气体，从碳酸化塔的上部排出，并进入吸收器 1 中。

在碳酸化塔 2 內氯化銨溶液中生成的結晶碳酸氫鈉悬浮物，送入真空过滤器 4 中以分离出固态的酸式碳酸鈉。濾液流入蒸馏塔 5 中，用分解氯化銨和銨的碳酸鹽的方法来使氨再生。

在蒸馏塔 5 中，于 $70\sim 80^\circ$ 时，塔中析出的气体（蒸馏气体）使銨鹽分解。为了分解氯化銨，往塔 5 中送入石灰乳。鹽分解时析出的氨蒸气从溶液中逸出。再生氨和二氧化碳重新送回吸收器 1 中。

主要含溶解 CaCl_2 和未参与反应的 NaCl 的液体，某些工厂部

分用以制商品 CaCl_2 ①。

在真空过滤器 4 中洗涤之后，碳酸氢钠送入迴轉式碱焙烧爐 6 进行焙烧。这一作業称为焙烧。純碱由爐 6 出来被送入倉庫中，并接着进行包裝。

由于碳酸氢钠分解，在碱焙烧爐 6 中生成約含 90% CO_2 的气体。这气体通过冷却器 3 和气体洗涤器（圖 113 中未繪出），在压缩机 7 中压缩至压力約为 2 大气压，然后与經过冷却和洗涤的石灰窑气相混，再一同送入碳酸化塔 2 中。

由石灰窑中出来的氧化钙被送入石灰消化机 8 中制取石灰乳。往消化机中同时还送入热水。制得的石灰乳在除去 CaCO_3 顆粒及其他固体杂质之后，經混合机而送入蒸餾塔 5 中来使氨从氯化铵中再生。

在各个碱厂中，氨碱法制純碱的生产几乎按照同一种工艺流程进行。不同之处只在于某些设备的結構、内部装备、尺寸和生产率。我們可以把这極复杂的制碱过程分为数个部分，即所謂的工段。在每一个工段中有一台或数台（彼此联系的）设备。在純碱制造厂中有下列工段：

- (1) 吸收工段（用氨来使鹽液饱和）；
- (2) 压缩机工段；
- (3) 碳酸化工段（二氧化碳饱和氨鹽液而使碳酸氢钠沉淀）；
- (4) 过滤工段（分离碳酸氢钠和氯化铵溶液）；
- (5) 蒸餾工段（使氨从氯化铵溶液中再生）；
- (6) 焙烧工段（使碳酸氢钠分解为二氧化碳与純碱）。

制碱生产的所有这些工段之間，按液体和气体的行程相互联系着，構成一个封閉鏈环，此鏈环的每一个环节都与其他环节有关，且其本身也影响其他环节。

① 蒸發 CaCl_2 溶液所得的熔融氯化钙（66~70% CaCl_2 ），用来制备冷却剂（每 100 克水中含 42 克 CaCl_2 的溶液在 -55° 下冻结），制造金屬鈣以及用于制革工業中。脱水氯化钙（83~88% CaCl_2 ）是在 400° 时焙烧熔融氯化钙而制得的，它用来使有机液体脱水，使气体干燥。由于它的吸水性，必須把产品收藏在严密的包装容器（鋼桶）中。

除上述的主要制碱过程外，还有下列辅助过程：

- (1) 焙烧石灰石来制取二氧化碳和石灰；
- (2) 消化石灰以制取石灰乳。

3. 最重要的制碱作业与设备

关于制碱的作业和设备，将按照工艺过程的程序依次一一加以阐述，所以现在首先来研究制碱所用的石灰与二氧化碳的制备作业。

石灰与二氧化碳的制取

石灰用来制造纯碱和从纯碱来制取苛性钠（苛化），二氧化碳用来制造纯碱和碳酸氢钠。

除碱工业外，石灰广泛用来制造碳化钙、漂白粉、次氯酸钙、硝酸钙、肥料、杀虫剂、以及用于大多数有机合成过程中（用于水解过程、脱水过程、中和过程等等）。在农业上把大量石灰施用于土壤中。建筑材料工业所用的石灰，其量更是巨大可观（用来制造硅酸鹽磚、硅磚、拌合水泥、陶瓷等等）；石灰在建筑工程上也直接作膠凝材料用。

除制造纯碱外，二氧化碳用来制取各种碳酸鹽、脲、矿泉水、干冰等，以及用于制糖业中。

原料 制取石灰和二氧化碳的工业原料是石灰石和白堊——含碳酸鈣的岩石。石灰石和白堊等碳酸鹽岩石常常形成整个山脊。石灰石和白堊的矿床遍佈于苏联各地。在岩石中与碳酸鈣伴生的有杂质 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgCO_3 等。

石灰石和白堊的大致成分（%）如下：

	致密石灰石	白堊
CaCO_3	96.24	93.8~96.2
MgCO_3	1.14	0.3~0.9
Al_2O_3	0.63	—
Fe_2O_3	0.19	0.11~0.84
SiO_2 及其他杂质	1.72	1.3~5.7
SO_2	0.08	0.07~0.35